



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 36 810 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 09 C 1/62
C 09 C 1/00
C 09 D 17/00
C 09 D 5/29
C 09 D 5/36

⑲ Aktenzeichen: 198 36 810.0
⑳ Anmeldetag: 14. 8. 1998
㉑ Offenlegungstag: 17. 2. 2000

DE 198 36 810 A 1

⑦① **Anmelder:**
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② **Erfinder:**
Andes, Stephanie, 63452 Hanau, DE; George,
Sabine, 64625 Bensheim, DE; Herbski, Margarete,
64401 Groß-Bieberau, DE; Reynders, Peter, Dr.,
64347 Griesheim, DE; Vogt, Reiner, Dr., 64289
Darmstadt, DE; Dietz, Johann, Dr., 63128
Dietzenbach, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Mehrschichtpigmente auf Basis beschichteter Metallplättchen**

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Metallsubstraten, deren Belegung mit zwei oder mehr Metalloxidschichten ausschließlich im wäßrigen Medium im Eintopfverfahren erfolgt. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Mehrschichtpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien und in kosmetischen Formulierungen.

DE 198 36 810 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtpigmente auf der Basis von plättchenförmigen Metallsubstraten, deren Belegung mit zwei oder mehr Metalloxidschichten ausschließlich im wäßrigen Medium im Eintopfverfahren erfolgt. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der Mehrschichtpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien und in kosmetischen Formulierungen.

Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobillacken, Lacken, Tinten, Anstrichfarben, Druckfarben, insbesondere Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und in kosmetischen Zubereitungen.

Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Letztere sind plättchenförmig und ihre optischen Eigenschaften werden durch Reflexion und Interferenz bestimmt.

Effektpigmente, die einen winkelabhängigen Farbwechsel zwischen mehreren Interferenzfarben zeigen, sind aufgrund ihres Farbenspiels von besonderem Interesse für Automobillackierungen sowie bei fälschungssicheren Wertschriften. Derartige Pigmente auf der Basis von mehrfach beschichteten plättchenförmigen Metallsubstraten, insbesondere Aluminiumplättchen, sind bekannt.

Erstmals wurden Mehrschichtpigmente auf Basis einer zentralen hochreflektierenden Metallschicht in der US 3,438,796 beschrieben. Im Hochvakuum wurden alternierend SiO_2 - und Aluminiumschichten in einem Aufdampfverfahren abgeschieden, von der Basisfolie abgetrennt, gemahlen und klassiert. Bedingt durch das Herstellungsverfahren ist die chemische Resistenz so hergestellter Pigmentpulver aber sehr gering, da das verwendete Metall an den Kanten für den chemischen Angriff offenliegt. Die so erhaltenen beschichteten Aluminiumpigmente sind teuer und das Verfahren ist für den großtechnischen Maßstab denkbar ungeeignet.

Aus der US 4,879,140 ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Aluminiumpigmenten bekannt, bei dem in einem Mikrowellenplasma Metallverbindungen derart verdampft werden, daß sie sich an vorgesehenen Oberflächen in der Kammer als Film abscheiden. Dieser Film läßt sich mechanisch entfernen, mahlen und geeignet klassieren. Auch dieses Verfahren unterliegt den erwähnten Nachteilen in Kosten und Dimension.

In der EP 0 668 329 A2 werden polychromatische Pigmente mit einem Aluminiumsubstrat offenbart, das in einem neutralem, wäßrigem Medium mit Siliziumdioxid beschichtet wird. Die naßchemische Belegung der Substrate erfolgt durch hydrolytische Zersetzung organischer Siliziumverbindungen in einer Ammoniak-Lösung, wobei der pH-Wert sich nicht ändert. Nachfolgend lassen sich mit dem CVD-Verfahren weitere Schichten von z. B. Metallen auf die SiO_2 beschichteten Aluminiumsubstrate aufbringen.

In den Patentanmeldungen EP 0 686 675 B1, EP 0 708 154 A2 und EP 0 741 170 A1 werden ebenfalls Aluminiumpigmente mit Hilfe des CVD-Verfahrens mit Metalloxidschichten belegt.

Aus der EP 0 826 745 A2 sind durch Physical Vapor Deposition (PVD) hergestellte Metallpigmente auf Aluminiumbasis bekannt, die sich dadurch auszeichnen, daß alle nach der Zerkleinerung eines durch PVD erzeugten Metallfilms freiliegenden Metallflächen, insbesondere die Bruchflächen, mit einer passivierenden Schutzschicht belegt sind.

Von großem Nachteil sind bei allen Aufdampfverfahren

die damit verbundenen hohen Kosten.

In der EP 0 768 343 A2 werden Glanzpigmente beansprucht, wobei auf metallische Substrate durch hydrolytische Zersetzung organischer Siliziumverbindungen SiO_2 -Schichten aufgebracht werden. Die Zersetzung wird durch die Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels unterstützt, in dem die metallorganischen Einsatzkomponenten mehr oder weniger gut löslich sind. Bedingt durch den Einsatz von metallorganischen Komponenten und organischen Lösungsmitteln ist dieses Verfahren nicht sehr ökonomisch und macht gleichzeitig hohe Sicherheitsvorkehrungen erforderlich.

Aus der US 2,885,366 ist die Beschichtung von Aluminiumplättchen mit Siliziumdioxid aus Wasserglaslösungen bekannt. Die Oxidschicht wird hier jedoch nur zur Passivierung der Aluminiumoberfläche aufgebracht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Mehrschichtpigment auf Basis von Metallplättchen herzustellen, wobei die Belegung des Basissubstrats weder durch CVD- noch PVD-Verfahren erfolgen soll, sondern ausschließlich naßchemisch und ohne Einsatz von brennbaren Verbindungen. Gleichzeitig soll sich das Pigment durch seine optischen Eigenschaften und/oder starke Winkelabhängigkeit der Interferenzfarben und seine vorteilhaften Anwendungseigenschaften auszeichnen.

Überraschenderweise wurde nun ein Mehrschichtpigment auf Basis von mehrfachen beschichteten plättchenförmigen Metallsubstraten gefunden, wobei die Belegung des Substrats mit Dielektrika im wäßrigen Medium im Eintopfverfahren erfolgt. Das naßchemisch beschichtete Metallsubstrat zeichnet sich insbesondere durch seine Farbstärke aus. Metallplättchen wie Aluminium, die für sich in Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten unter Wasserstoffentwicklung reagieren, lassen sich durch geeignete Wahl der Beschichtungsparameter in chemisch inerte Mehrschichtpigmente überführen.

Gegenstand der Erfindung sind somit Mehrschichtpigmente auf Basis von plättchenförmigen Metallpigmenten, hergestellt in dem die Metallpigmente ausschließlich naßchemisch im Eintopfverfahren belegt werden, wobei die Metallpigmente zunächst in Wasser suspendiert, bei einem pH-Wert von 6–11 mit einer amorphen glasartigen Schicht und nachfolgend bei einem pH-Wert von < 4 mit ein oder mehreren Metalloxiden bzw. Metalloxidgemischen belegt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Verwendung der so hergestellten Mehrschichtpigmente in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien und kosmetischen Formulierungen.

Geeignete Basissubstrate für die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente sind Plättchen aus Metallen oder Metalllegierungen wie z. B. Eisen, Aluminium, Zinn, Zink, Silber, Kupfer, Titan, Lanthanide, Kobalt, Nickel, sowie alle dem Fachmann bekannten handelsüblichen Metallpulver, die in Wasser weitgehend stabil sind. Weiterhin können als Basissubstrat auch Gemische der genannten Metalle und Metalllegierungen eingesetzt werden. Bevorzugte Basissubstrate sind Aluminiumplättchen sowie Aluminiumlegierungen.

Die Größe der Basissubstrate ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die plättchenförmigen Metallsubstrate eine Dicke zwischen 0,1 und 5 μm , insbesondere zwischen 0,2 und 4,5 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 μm , vorzugsweise zwischen 2 und 200 μm und insbesondere zwischen 5 und 50 μm .

Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten auf dem Metallsubstrat ist wesentlich für die optischen Eigenschaften des Mehrschichtpigments. Für ein Pigment mit intensiven Interferenzfarben muß die Dicke der einzelnen Schichten genau aufeinander eingestellt werden.

Die bei zunehmender Filmdicke resultierende Variation der Farbe ergibt sich aus der Verstärkung bzw. Schwächung bestimmter Wellenlängen des Lichtes durch Interferenz. Wenn mehrere Schichten in einem Mehrschichtpigment die gleich optische Dicke besitzen, wird die Farbe des reflektierten Lichts mit zunehmender Zahl der Schichten intensiver. Darüber hinaus kann durch geeignete Wahl der Schichtdicken eine besonders starke Variation der Farbe in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel erreicht werden. Es bildet sich ein ausgeprägter sogenannter Farbflop aus. Die Dicke der einzelnen Metalloxidschichten unabhängig von ihrem Brechungsindex beträgt in Abhängigkeit vom Anwendungsgebiet in der Regel 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 15 bis 800 nm und insbesondere 20–600 nm.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente weisen in der Regel mindestens zwei Metalloxidschichten auf. Vorzugsweise handelt es sich um eine niedrigbrechende Schicht in Kombination mit einer farbigen oder farblosen hochbrechenden Metalloxidschicht. Die Pigmente können bis zu 12 Schichten aufweisen, wobei die Dicke aller Schichten auf dem Metallsubstrat 3 µm allerdings nicht überschreiten sollte. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente nicht mehr als 7, insbesondere nicht mehr als 5 Metalloxidschichten. Insbesondere bevorzugt sind Pigmente, die auf dem Metallsubstrat zunächst mit einer amorphen glasartigen Schicht, vorzugsweise eine amorphe SiO_2 -Schicht, und nachfolgend mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtet sind.

Die amorphe Glasschicht auf dem Metallsubstrat besteht vorzugsweise aus SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 oder aus den Gemischen der genannten Metalloxide. Die Dicke der Schicht beträgt 10–1000 nm, vorzugsweise 20–800 nm und insbesondere 30–600 nm.

Die amorphe glasartige Schicht, z. B. eine SiO_2 -Schicht, auf dem Substrat führt zu einer Inertisierung, so daß die so behandelten Metallsubstrate über längere Zeit in einem wäßrigem Medium lagern können, während die unbehandelten Metallpulver sich oft schon binnen Tagesfrist zu den adäquaten Oxihydraten abreagiert haben. Selbst saure pH-Bereiche werden von den behandelten Metallpulvern unbeschadet überstanden, ebenso alkalische. Die Stabilität der Metallsubstrate in wäßrigen Medien läßt sich zumeist durch Nachbehandlung mit bekannten oberflächenaktiven Substanzen steigern. Häufig empfiehlt es sich die Metallplättchen vor der Belegung zu passivieren. Die Passivierung erfolgt, indem das Metallpulver in wäßriger Lösung mit einem Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Wasserstoffperoxid oder HNO_3 , behandelt wird. Das so passivierte Metallsubstrat wird anschließend mit der amorphen glasartigen Schicht belegt.

Vorzugsweise werden auf die amorphe glasartige Schicht ein oder mehrere farbige oder farblose hochbrechende Metalloxidschichten aufgebracht. Als hochbrechendes Schichtmaterial eignen sich alle dem Fachmann bekannten hochbrechenden Materialien, die filmartig und einfach auf die Substratmaterialien aufgebracht werden können. Besonders geeignet sind Metalloxide oder Metalloxidgemische, wie z. B. TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , SnO_2 , BiOCl , oder Verbindungen mit hoher Brechzahl, wie z. B. Eisenoxidhydrate, Titansuboxide, Chromoxide sowie Mischungen bzw. Mischphasen der genannten Verbindungen untereinander oder mit anderen Metalloxiden. Die Dicke dieser Schicht beträgt 10–550 nm, vorzugsweise 15–400 nm und insbesondere

20–350 nm.

Als farblose niedrigbrechende für die Beschichtung geeignete Materialien sind vorzugsweise Metalloxide bzw. die entsprechenden Oxidhydrate, wie z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$, B_2O_3 oder ein Gemisch der genannten Metalloxide, zu nennen. Die Dicke der niedrigbrechenden Schicht beträgt 10–1000 nm, vorzugsweise 20–800 nm und insbesondere 30–600 nm.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente werden hergestellt, indem auf das inertisierte und gegebenenfalls passivierte Metallsubstrat durch hydrolytische Zersetzung von Metallsalzen hoch- und niedrigbrechende Interferenzschichten mit genau definierter Dicke und glatten Oberflächen abgeschieden werden. Von besonderer Bedeutung ist, daß bei jeder Belegung der pH-Wert neu eingestellt werden muß.

Zur Herstellung der Pigmente werden zunächst die Metallsubstrate, die vor der Beschichtung von gegebenenfalls anhaftenden organischen Bestandteilen befreit werden, in Wasser suspendiert und bei einem pH-Wert von 6–11 mit einer amorphen glasartigen Schicht belegt. Diese amorphe Schicht entsteht vorzugsweise durch Ausfällung von SiO_2 aus Natron- oder Kaliwasserglaslösungen oder durch hydrolytische Zersetzung von Aluminium-, Zinn-, Zink- oder Borsalzen, sowie deren Lösungen in alkalischer und kationischer Form. Für die Inertisierung der Metallsubstrate eignen sich ebenfalls Phosphate, wie z. B. Zink-, Zinn(II)-, Zinn(IV)-, Aluminium- oder Zirkonphosphate.

Nach der Belegung mit der amorphen Schicht wird der pH-Wert mit einer Mineralsäure auf < 4 abgesenkt. Durch die Zugabe von ein oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen werden die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf die amorphe glasartige Schicht aufgefällt, ohne daß es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base und/oder Säure konstant gehalten. Zuletzt werden die beschichteten Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gegläht, wobei die Glühtemperatur in Hinblick auf das eingesetzte Substrat und die jeweils vorliegende Beschichtung variiert. In der Regel liegen die Glühtemperaturen zwischen 250 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 350 und 900°C.

Vorzugsweise werden die Metallpigmente, insbesondere Aluminiumplättchen, zunächst mit einer amorphen SiO_2 -Schicht bei einem pH-Wert von 6–8 belegt. Nachfolgend wird auf die amorphe SiO_2 -Schicht im stark sauren Medium naßchemisch eine TiO_2 -Schicht und/oder Fe_2O_3 -Schicht aufgebracht. Weiterhin bevorzugt sind Mehrschichtpigmente, die eine Schichtenfolge aus SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 und/oder Fe_2O_3 oder aus SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 und TiO_2 bzw. aus SiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , SiO_2 , SnO_2 und Fe_2O_3 aufweisen.

Das Aufbringen der amorphen Siliziumdioxidschicht kann z. B. wie folgt vorgenommen werden. Zu einer auf etwa 50–100°C erhitzten Suspension des zu beschichteten Metallsubstrats wird bei pH = 6–11 eine Kali- oder Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe einer verdünnten Mineralsäure wie z. B. HCl , HNO_3 oder H_2SO_4 , wird der pH-Wert konstant gehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke an SiO_2 erreicht ist, wird die Zugabe der Wasserglaslösung gestoppt. Anschließend wird ca. 0,5 h nachgerührt.

Für das Aufbringen der Titandioxidschichten wird das in der US 3,553,001 beschriebene Verfahren bevorzugt.

Zu einer auf etwa 50–100°C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wäßrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z. B. wäßrige Ammoniaklösung

oder wäßrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5–3 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke an TiO_2 erreicht ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt. Dieses auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß ein Überschuß an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, daß man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, wie sie für eine gleichmäßige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO_2 erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Substrate aufgenommen werden kann. Es entstehen deshalb keine hydratisierten Titandioxidteilchen, die nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche niedergeschlagen sind.

Bei der Belegung der Metallsubstrate können auch die zur Herstellung von Perlglanzpigmenten entwickelten naßchemischen Beschichtungsverfahren angewendet werden, wie sie z. B. beschrieben sind in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602 und 32 35 017.

Zur Erhöhung der Licht- und Wetterstabilität empfiehlt es sich häufig in Abhängigkeit vom Einsatzgebiet das Mehrschichtpigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen. Als Nachbeschichtungen bzw. Nachbehandlungen kommen beispielsweise die in den DE-PS 22 15 191, DE-OS 31 51 354, DE-OS 32 35 017 oder DE-OS 33 34 598 beschriebenen Verfahren in Frage. Durch diese Nachbeschichtung wird die chemische Stabilität der Pigmente weiter erhöht und/oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Anwendungsmedien, erleichtert.

Die erfindungsgemäßen Pigmente sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel, vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Farben und Druckfarben. Aufgrund der nicht kopierbaren Effekte können die erfindungsgemäßen Mehrschichtpigmente insbesondere bei der Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie z. B. Geldscheinen, Schecks, Scheckkarten, Kreditkarten, Ausweisen, Identifikationskarten, Steuermarken, Briefmarken, Bahn- und Flugtickets, Telefonkarten, Lotterielosen, Geschenkartikeln, etc. in Sicherheitsdruckfarben verwendet werden.

Weiterhin sind die Schichtpigmente für funktionelle Anwendungen im Korrosionsschutz sowie im Leitfähigkeitsbereich geeignet.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Pigmente in Formulierungen wie Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Autolacken, Lacken, Kunststoffen, keramischen Materialien und in kosmetischen Formulierungen.

Es versteht sich von selbst, daß für die verschiedenen Anwendungszwecke die Mehrschichtpigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit anderen Pigmenten, wie z. B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers), und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und SiO_2 -Plättchen, etc., verwendet werden können. Die Mehrschichtpigmente können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1

100 g Aluminiumpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von $\sim 20 \mu\text{m}$ (Resist 501 der Fa. Eckart-Werke), das thermisch von der organischen Oberflächenbehandlung bei 400°C befreit wurde, werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Nach 0,5 h wird mit der Zugabe der Natronwasserglaslösung bei $\text{pH} = 7,5$ begonnen, wobei die Dosierate 2 ml/min beträgt. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO_2 13,5%igen Natronwasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert bei 7,5 mittels Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke (Inertisierung) erreicht ist. Danach wird die Dosierung abgestellt und die Reaktion durch 0,5 h bei 90°C Nachrührzeit vervollständigt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75°C mit dem Zudosieren einer 3%igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32%iger Natronlauge auf $\text{pH} = 3,0$ konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid rührt man noch 0,5 h nach und filtriert ab. Nach dem Trocknen wird gesiebt und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 32,5% Aluminium, 57,5% SiO_2 und 10,0% Fe_2O_3 und glänzt charakteristisch rotmetallisch.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 100 g Aluminiumpulver mit einer SiO_2 -Schicht belegt. Man erhitzt für 0,5 h auf 90°C und versetzt mit 4 ml/min mit einer Titantetrachloridlösung (400 g/l) bei $\text{pH} = 1,8$ bis zur gewünschten Schichtdicke. Hierbei wird der pH-Wert mit Salzsäure konstant gehalten. Nach beendeter Belegung wird 15 min nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 32,5% Aluminium, 57,5% SiO_2 und 10,0% TiO_2 und glänzt charakteristisch silbrig.

Beispiel 3

100 g Aluminiumpulver werden in 400 ml 10%iger Wasserstoffperoxidlösung suspendiert und durch 10-minütiges Kochen passiviert. Das passivierte Aluminiumpulver wird in 2 l VE-Wasser suspendiert und 0,5 h gerührt. Die Natronwasserglaslösung wird bei einem pH-Wert von 6,5 mit einer Dosierate von 2 ml/min zugegeben. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO_2 13,5%igen Wasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert bei 6,5 mit Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Die Suspension wird 0,5 h nachgerührt und anschließend mit einer Zinnlösung (11,6 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gelöst in 40 ml 37%iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierate von mit 4 ml/min solange versetzt bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 1,8 konstant gehalten. Nach beendeter Zugabe der Zinnsalzlösung wird 0,5 h nachgerührt. Danach wird mit 4 ml/min Titantetrachloridlösung (400 g/l) bei $\text{pH} 1,8$ bis zur gewünschten Schichtdicke zugefahren. Hierbei wird der pH-Wert mit Natronlauge auf 1,8 konstant gehalten. Nach einer Nachrührzeit von 15 min wird das Produkt abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 33,3% Aluminium, 55,6% SiO_2 , 1,5% SnO_2 und 9,6% TiO_2 und glänzt charakteristisch silbrig.

Beispiel 4

Analog Beispiel 3 werden 100 g Aluminiumpulver zunächst mit 400 ml 10%iger Wasserstoffperoxidlösung passiviert und nachfolgend bei pH = 6,5 mit SiO₂ beschichtet. Die Suspension wird 0,5 h bei 90°C nachgerührt und anschließend mit einer Zinnlösung (11,6 g SnCl₄ · 5 H₂O gelöst in 40 ml 37%iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierate von mit 4 ml/min solange versetzt bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 1,8 gehalten. Nach beendeter Zugabe der Zinnsalzlösung wird 0,5 h nachgerührt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75°C mit dem Zudosieren einer 3%igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32%iger Natronlauge konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid wird zur Vervollständigung der Fällung 0,5 h nachgerührt. Das Produkt wird abfiltriert, getrocknet, gesiebt und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 31,7% Aluminium, 52,0% SiO₂, 2,0% SnO₂ und 14,3% Fe₂O₃ und glänzt charakteristisch hell goldfarben.

Beispiel 5

Analog Beispiel 3 werden 100 g Aluminiumpulver zunächst mit 400 ml 10%iger Wasserstoffperoxidlösung passiviert und nachfolgend bei pH = 6,5 mit SiO₂ beschichtet. Die Suspension wird 0,5 h bei 90°C nachgerührt. Anschließend wird mit einer Zinnsalzlösung (11,6 g SnCl₄ · 5 H₂O gelöst in 40 ml 37%iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierate von mit 4 ml/min solange versetzt bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Mit Natronlauge wird dieser pH-Wert konstant gehalten. Nach Verbrauch der Zinnlösung wird 0,5 h nachgerührt. Nun wird mit 4 ml/min Titantrichloridlösung (400 g/l) bei einem pH-Wert von 1,8 bis zur gewünschten Schichtdicke zugefahren. Bei der Belegung wird der pH-Wert mit Salzsäure konstant gehalten. 15 min nach Ende der Titandioxidbelegung wird der pH mit Natronlauge auf 6,5 eingestellt. Die der Natronwasserglaslösung erfolgt mit einer Dosierate von 2 ml/min. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO₂ 13,5%igen Wasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert mit Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Man läßt 0,5 h nachrühren und versetzt dann mit einer Zinnsalzlösung (11,6 g SnCl₄ · 5 H₂O gelöst in 40 ml 37%iger Salzsäure und mit VE-Wasser auf 400 ml aufgefüllt) mit einer Dosierate von 4 ml/min solange bis der pH-Wert auf 1,8 gesunken ist. Nach beendeter Zugabe wird 0,5 h nachgerührt. Nun wird mit 4 ml/min eine Titantrichloridlösung (400 g/l) bei pH 1,8 bis zur gewünschten Schichtdicke zudosiert. Hierbei wird der pH-Wert mit Salzsäure auf 1,8 konstant gehalten. Nach beendeter Belegung wird 15 min nachgerührt. Zuletzt wird das Produkt abfiltriert, gewaschen, getrocknet und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 19,9% Aluminium, 66,3% SiO₂, 1,8% SnO₂ und 12,0% TiO₂ und glänzt charakteristisch goldfarben.

Beispiel 6

100 g goldfarbenes Messingpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 28 µm (Resist CT der Fa. Eckart-Werke), das thermisch von der organischen Oberflächenbehandlung bei 400°C befreit wurde, werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Nach 0,5 h wird mit der Zugabe der Natronwasserglaslösung bei pH = 7,5 begonnen, wobei die

Dosierate 2 ml/min beträgt. Es werden insgesamt 1230 g einer an SiO₂ 13,5%igen Natronwasserglaslösung zugegeben. Dabei wird der pH-Wert bei 7,5 mittels Salzsäure konstant gehalten. Es wird solange titriert bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Danach wird die Dosierung abgestellt und die Reaktion durch 0,5 h bei 90°C Nachrührzeit vervollständigt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75°C mit dem Zudosieren einer 3%igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32%iger Natronlauge auf pH = 3,0 konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid rührt man noch 0,5 h nach und filtriert ab. Nach dem Trocknen wird gesiebt und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 32,3% Messing, 53,7% SiO₂ und 14,0% Fe₂O₃ und glänzt charakteristisch Kupfergold.

Beispiel 7

100 g Aluminiumpulver, das thermisch von der organischen Oberflächenbehandlung bei 400°C befreit wurde, werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert. Nun wird der pH-Wert auf 6,0 eingestellt. Man titriert bei 75°C getrennt aber gleichzeitig eine Lösung aus 20 g SnSO₄ in 100 ml VE-Wasser mit einer Lösung von 40 ml H₃PO₄ (Orthophosphorsäure der Dichte 1,75 g/cm³ in 80 ml VE-Wasser) in die Aluminiumflake-Suspension. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Reaktion 0,5 h nachgerührt. Nun wird der pH-Wert auf 3,0 gestellt und bei 75°C mit dem Zudosieren einer 3%igen Eisen(III)chloridlösung begonnen. Der pH-Wert wird mit 32%iger Natronlauge auf pH = 3,0 konstant gehalten. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke an Eisen(III)oxid rührt man noch 0,5 h nach und filtriert ab. Nach dem Trocknen wird gesiebt und bei 400°C getempert.

Das Produkt besteht aus 71,8% Aluminium, 13,8% Phosphat und 14,4% Fe₂O₃ und glänzt charakteristisch rotmetallisch.

Patentansprüche

1. Mehrschichtpigmente auf Basis von plättchenförmigen Metallpigmenten, hergestellt in dem die Metallpigmente ausschließlich naßchemisch im Eintopfverfahren belegt werden, wobei die Metallpigmente zunächst in Wasser suspendiert, bei einem pH-Wert von 6–11 mit einer amorphen glasartigen Schicht und nachfolgend bei einem pH-Wert von <4 mit ein oder mehreren Metalloxiden bzw. Metalloxydgemischen belegt werden.
2. Mehrschichtpigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die amorphe glasartige Schicht aus SiO₂, B₂O₃ und/oder Phosphat oder deren Gemischen besteht.
3. Mehrschichtpigment nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxydschicht bzw. die Schicht aus einem Metalloxydgemisch aus Titandioxid, Eisenoxid, Siliziumdioxid, Bismutoxydchlorid, Zirkonoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Titansuboxiden, Eisenoxydhydraten und/oder Chromoxyd besteht.
4. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf dem Metallpigment bis zu 12 Schichten aus Metalloxiden bzw. Metalloxydgemischen aufgebracht sind.
5. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente Aluminiumplättchen sind.
6. Mehrschichtpigment nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aluminiumplättchen mit einer

amorphen SiO_2 -Schicht und nachfolgend mit einer TiO_2 - und/oder Fe_2O_3 -Schicht belegt sind.

7. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente mit einer amorphen SiO_2 -Schicht und nachfolgend mit einer SnO_2 -, TiO_2 - und/oder Fe_2O_3 -Schicht belegt sind. 5

8. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente mit einer amorphen SiO_2 -Schicht und nachfolgend mit einer SnO_2 -, TiO_2 -, SiO_2 -, SnO_2 - und TiO_2 -Schicht alternierend belegt sind. 10

9. Mehrschichtpigment nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallpigmente mit einer amorphen SiO_2 -Schicht und nachfolgend mit einer SnO_2 -, Fe_2O_3 -, SiO_2 -, SnO_2 - und Fe_2O_3 -Schicht alternierend belegt sind. 15

10. Verwendung der Mehrschichtpigmente nach Anspruch 1 in Farben, Lacken, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, keramischen Materialien, in kosmetischen Formulierungen und in Abmischung mit anderen Pigmenten. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



US 20040180010A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication****Andes et al.**(10) **Pub. No.: US 2004/0180010 A1**(43) **Pub. Date: Sep. 16, 2004**(54) **MULTILAYER PIGMENTS BASED ON
COATED METAL PLATELETS**(76) Inventors: **Stephanie Andes**, Hanau (DE); **Sabine
George**, Bensheim (DE); **Margarete
Herbski**, Gross-Bieberau (DE); **Peter
Reynders**, Griesheim (DE); **Reiner
Vogt**, Kranichstein (DE); **Johann Dietz**,
Dietzenbach (DE); **Helge Knies**,
Weiterstadt (DE); **Elke Steudel**,
Darmstadt (DE)

Correspondence Address:

**MILLEN, WHITE, ZELANO & BRANIGAN,
P.C.****2200 CLARENDON BLVD.****SUITE 1400****ARLINGTON, VA 22201 (US)**(21) Appl. No.: **10/811,867**(22) Filed: **Mar. 30, 2004****Related U.S. Application Data**(63) Continuation of application No. 10/453,479, filed on
Jun. 4, 2003, which is a continuation of applicationNo. 09/762,766, filed on Feb. 13, 2001, now aban-
doned, filed as 371 of international application No.
PCT/EP99/05915, filed on Aug. 11, 1999.(30) **Foreign Application Priority Data**

Aug. 14, 1998 (DE)..... 198 36 810.0

Publication Classification(51) Int. Cl.⁷ **A61K 7/021**; C09C 1/04;
C09C 1/36(52) U.S. Cl. **424/63**; 106/430; 106/436(57) **ABSTRACT**

The present invention relates to multilayer pigments based on platelet-shaped metal substrates coated with two or more metal oxide layers by a one-pot process in an exclusively aqueous medium. The invention further relates to the use of the multilayer pigments in paints, varnishes, printing inks, including security printing inks, plastics, ceramic materials and cosmetic and for the laser formulations marking of plastics.